

M

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 549 900 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92120287.5**

51 Int. Cl.⁵: **C07F 17/00, C08F 4/602**

22 Anmeldetag: **27.11.92**

30 Priorität: **30.11.91 DE 4139595**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.07.93 Patentblatt 93/27

64 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

72 Erfinder: **Rohrmann, Jürgen, Dr.**

Hainpfad 5

W-6233 Kelkheim/Ts(DE)

Erfinder: **Dolle, Volker, Dr.**

Wolfsgartenstr. 27

W-6140 Bensheim(DE)

Erfinder: **Winter, Andreas, Dr.**

Taunusblick 10

W-6246 Glashütten/Ts.(DE)

Erfinder: **Küber, Frank, Dr.**

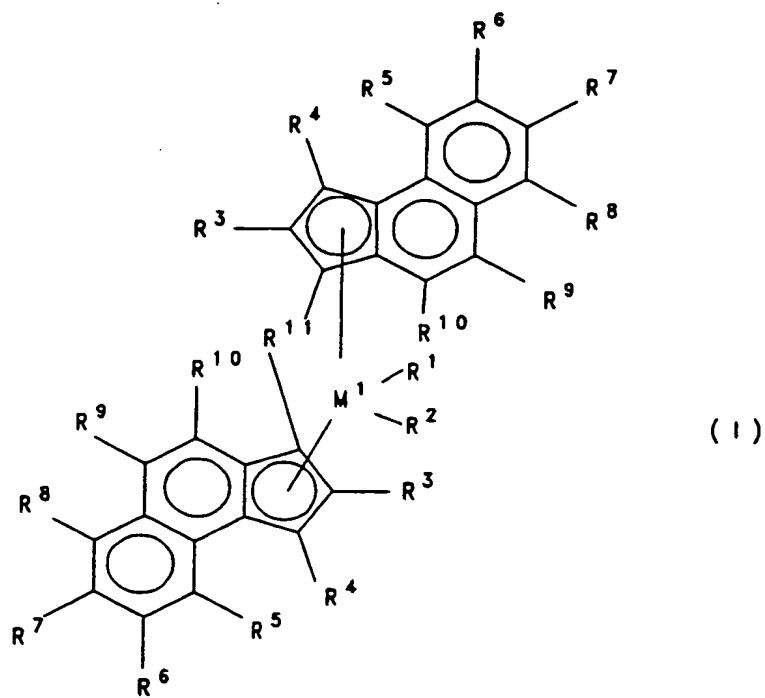
Bleibiskopfstrasse 10

W-6370 Oberursel(DE)

54 **Metallocene mit benzokondensierten Indenylderivaten als Liganden, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Katalysatoren.**

57 Ein sehr wirksames Katalysatorsystem zur Olefinpolymerisation besteht aus einem Cokatalysator, vorzugsweise ein Aluminoxan, und einem Metallocen der Formel I

EP 0 549 900 A1



worin bevorzugt

M^1 Zr oder Hf, R^1 und R^2 Halogen oder Alkyl, R^3 Alkyl, R^4 bis R^{10} Alkyl oder Wasserstoff und R^{11} eine (subst.) Alkylen- oder Heteroatombrücke bedeuten.

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Metallocene mit benzokondensierten Indenylderivaten als Liganden, die sehr vorteilhaft als Katalysatorkomponenten bei der Herstellung von Polyolefinen mit hoher Isotaktizität, enger Molmassenverteilung und hoher Molmasse verwendet werden können.

Polyolefine mit hoher Molmasse besitzen insbesondere Bedeutung für die Herstellung von Folien, Platten oder Großhohlkörpern wie z.B. Rohre oder Formteile.

Aus der Literatur ist die Herstellung von Polyolefinen mit löslichen Metallocenverbindungen in Kombination mit Aluminoxanen oder anderen Cokatalysatoren, die aufgrund ihrer Lewis-Acidität das neutrale Metallocen in ein Kation überführen und stabilisieren können, bekannt.

Beispielsweise wurde eine spezielle Voraktivierungsmethode des Metallocens mit einem Aluminoxan vorgeschlagen, welche zu einer beachtlichen Steigerung der Aktivität des Katalysatorsystems und zu einer deutlichen Verbesserung der Kornmorphologie des Polymeren führt (vgl. DE 37 26 067). Die Voraktivierung erhöht zwar die Molmasse, jedoch ist keine wesentliche Steigerung erreichbar.

Eine weitere, aber noch nicht ausreichende, Steigerung der Molmasse konnte durch Verwendung speziell heteroatomverbrückter Metallocene bei hoher Metallocenaktivität realisiert werden (EP-A 0 336 128).

Weiterhin sind Katalysatoren auf Basis Ethylenbisindenylhafniumdichlorid und Ethylen-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)hafniumdichlorid und Methylaluminoxan bekannt, mit denen durch Suspensionspolymerisation höhermolekulare Polypropylene hergestellt werden können (vgl. J.A. Ewen et al., J. Am.Chem.Soc. 109 (1987) 6544). Unter technisch relevanten Polymerisationsbedingungen ist jedoch die Kornmorphologie der derart erzeugten Polymeren nicht befriedigend und die Aktivität der eingesetzten Katalysatoren vergleichsweise gering. Verbunden mit den hohen Katalysatorkosten ist somit mit diesen Systemen eine kostengünstige Polymerisation nicht möglich.

Eine deutliche Steigerung der Molmasse konnte durch die Verwendung von Metallocenen erreicht werden, bei denen die durch eine Brücke fixierten aromatischen π -Liganden in 2-Stellung (DE-P 40 35 886.0) oder in 2- und 4-Stellung (DE-P 41 28 238.8) Substituenten tragen.

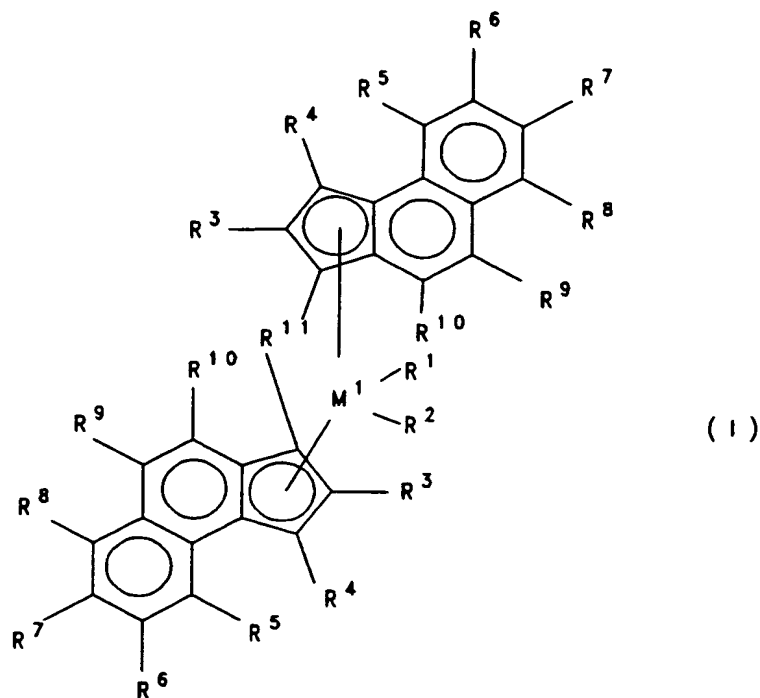
Unter dem Zwang großtechnisch kostengünstiger Produktion muß bei möglichst hohen Reaktionstemperaturen polymerisiert werden, da bei höheren Polymerisationstemperaturen die entstehende Polymerisationswärme mit weniger Kühlmedium abgeführt werden kann und daher mit einer deutlich geringeren Dimensionierung des Kühlwasserkreislaufes realisierbar ist.

Die letztgenannten Metallocene mit Substituenten in 2- bzw. 2- und 4-Stellung zur Brücke sind in dieser Hinsicht bei 70 °C Polymerisationstemperatur bereits sehr leistungsfähig, trotzdem sind die erzielbaren Molmassen bei technisch relevanten Polymerisationstemperaturen (z.B. 70 °C) für viele technische Anwendungen wie beispielsweise die Herstellung von Polymeren für Rohre und Großhohlkörper sowie spezielle Fasern noch zu gering.

Es bestand die Aufgabe, ein Verfahren bzw. ein Katalysatorsystem zu finden, das Polymere mit guter Kornmorphologie und hoher Molmasse in großer Ausbeute erzeugt. Durch Verwendung von Wasserstoff als Molmassenregler kann dann die gesamte Molmassenpalette mit nur einem Metallocen abgedeckt werden.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Metallocene mit speziellen Indenylderivaten als Liganden geeignete Katalysatoren (Katalysatorkomponenten) bei der Herstellung von insbesondere isotaktischen Polyolefinen mit hoher Molmasse sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher die Verbindungen der nachstehenden Formel I



worin

M^1

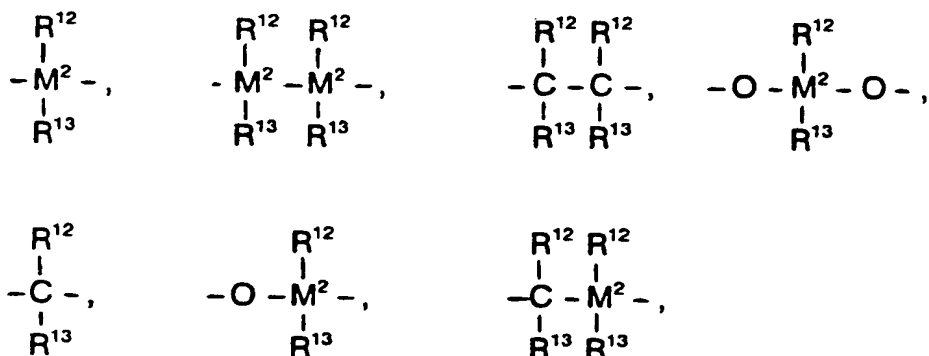
R^1 und R^2

die Reste R^3

R^4 bis R^{10}

R^{11}

ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems ist,
gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine
 C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Aryloxygruppe, eine C_2 -
 C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe, eine C_8 -
 C_{40} -Arylalkenylgruppe, eine OH-Gruppe oder ein Halogenatom bedeuten,
gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -
Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, einen $-NR_2$, $-SR$,
 $-OSiR_3$, $-SiR_3$ oder $-PR_2$ -Rest bedeuten, worin R ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -
Alkylgruppe oder eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe ist,
die für R^3 genannten Bedeutungen besitzen, oder benachbarte Reste R^4 bis R^{10} mit
den sie verbindenden Atomen einen aromatischen oder aliphatischen Ring bilden,



= BR^{12} , = AlR^{12} , -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO_2 , = NR^{12} , = CO, = PR^{12} oder = $P(O)R^{12}$ ist,

wobei

R^{12} und R^{13}

gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -
Alkylgruppe, C_1 - C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Fluorarylgru-

ppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe bedeuten oder R¹² und R¹³ jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden und

M² Silizium, Germanium oder Zinn ist.

5 Alkyl steht für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Halogen (halogeniert) bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Jod, bevorzugt Fluor oder Chlor.

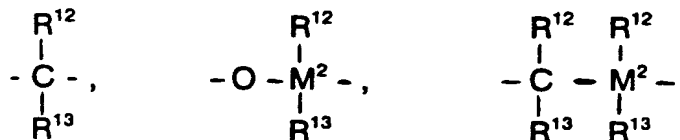
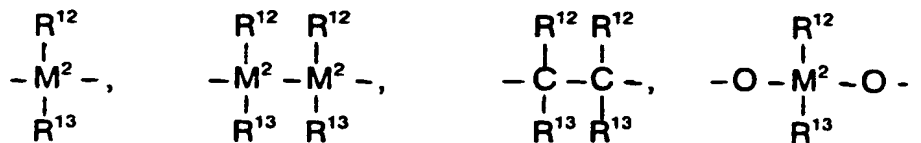
Die Substituenten R⁴ bis R¹⁰ an den beiden Indenylliganden können trotz gleicher Bezeichnung verschieden sein (vgl. Definition von R³).

10 In Formel 1 ist M¹ ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems, beispielsweise Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, vorzugsweise Zirkon, Hafnium und Titan.

R¹ und R² sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₃-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₃-Alkoxygruppe, eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Aryloxygruppe, eine C₂-C₁₀-, vorzugsweise C₂-C₄-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise C₇-C₁₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise C₇-C₁₂-Alkylarylgruppe, eine C₈-C₄₀-, vorzugsweise C₈-C₁₂-Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor.

Die Reste R³ bis R¹⁰ sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, bevorzugt Fluor-, Chlor- oder Bromatom, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₄-Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Arylgruppe, einen -NR₂, -SR, -OSiR₃, -SiR₃ oder -PR₂- Rest, worin R ein Halogenatom, vorzugsweise Chloratom, oder eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₃-Arylgruppe oder C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Arylgruppe ist.

R¹¹ ist



= BR¹², = AIR¹², -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO₂, = NR¹², = CO, = PR¹² oder = P(O)R¹²,

wobei R¹² und R¹³ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₄-Alkylgruppe, insbesondere Methylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, vorzugsweise CF₃-Gruppe, eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, vorzugsweise Pentafluorphenylgruppe, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₄-Alkoxygruppe, insbesondere Methoxygruppe, eine C₂-C₁₀-, vorzugsweise C₂-C₄-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise C₇-C₁₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-, vorzugsweise C₈-C₁₂-Arylalkenylgruppe oder eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise C₇-C₁₂-Alkylarylgruppe bedeuten oder R¹² und R¹³ bilden jeweils zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Ring.

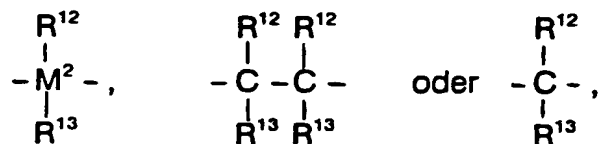
M² ist Silizium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silizium und Germanium.

Für Verbindungen der Formel I gilt bevorzugt, daß

M¹ Zirkonium oder Hafnium,

R¹ und R² gleich sind und eine C₁-C₃-Alkylgruppe oder ein Halogenatom, die Reste R³ gleich sind und eine C₁-C₄-Alkylgruppe,

R⁴ bis R¹⁰ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe und R¹¹



wobei M^2 für Silizium und

R^{12} und R^{13} gleich oder verschieden sind und für eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe oder eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe stehen, bedeuten.

Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen I, bei denen die Reste R^4 und R^{10} Wasserstoff bedeuten und

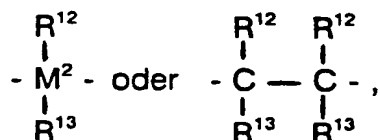
R^5 - R^9 für eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe oder Wasserstoff stehen.

Insbesondere gilt, daß

M^1 Zirkonium,

R^1 und R^2 gleich sind und Chlor, die Reste R^3 gleich sind und eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe, R^4 und R^{10} Wasserstoff,

R^5 bis R^9 gleich oder verschieden sind und eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe oder Wasserstoff und R^{11}

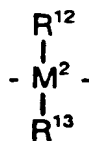


wobei M^2 Silizium

und R^{12} und R^{13} gleich oder verschieden sind und eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe oder eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe bedeuten, bedeuten.

Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel I, worin M^1 Zirkonium ist, R^1 und R^2 Chlor bedeuten, R^3 Methyl ist, R^4 bis R^{10} Wasserstoff bedeuten und

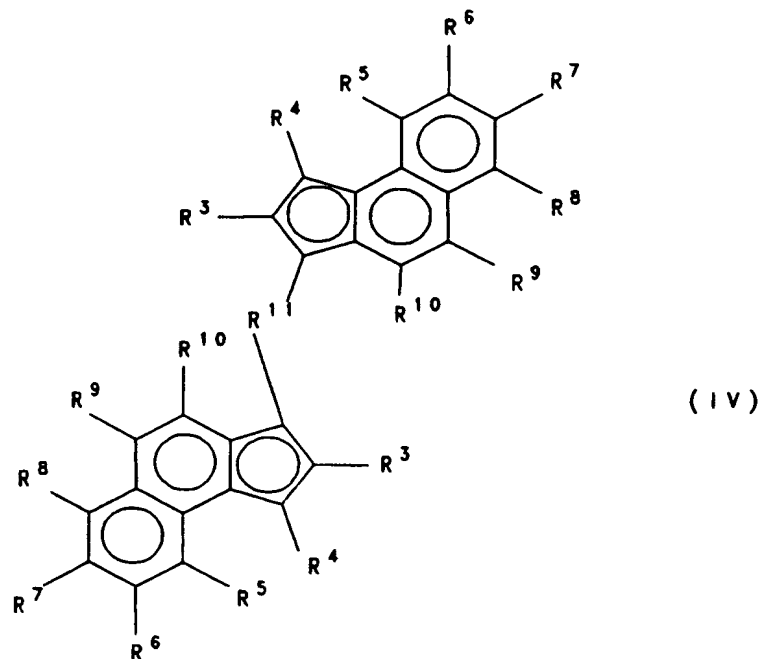
R^{11}



ist, wobei M^2 Silizium und R^{12} und R^{13}

gleich oder verschieden sind und Methyl oder Phenyl bedeuten; insbesondere die in den Ausführungsbeispielen genannten Verbindungen I.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel IV

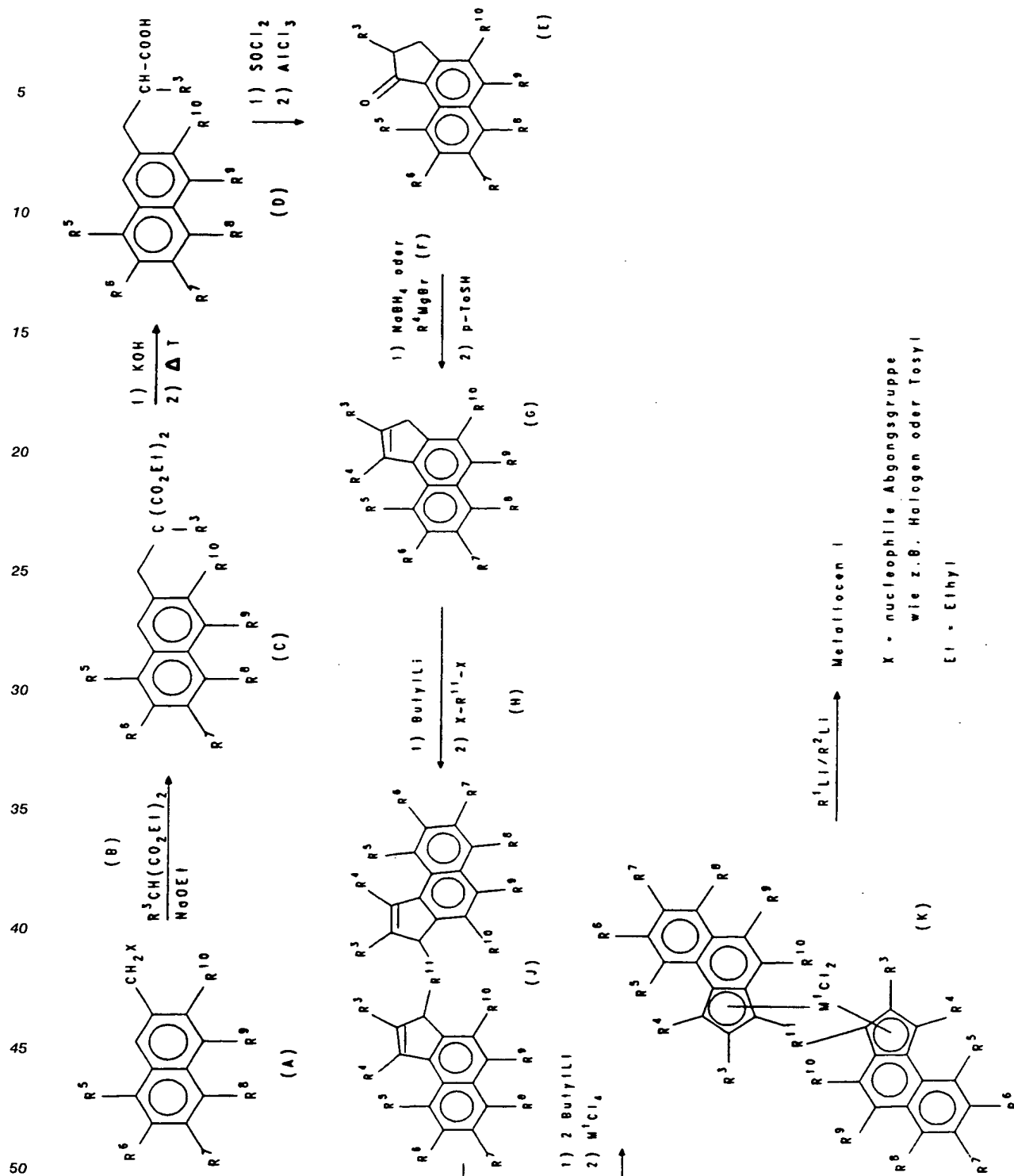


wobei die Reste R^3 bis R^{11} die in Formel I genannten Bedeutungen haben und M^3 ein Alkalimetall, bevorzugt Lithium, bedeutet, mit einer Verbindung der Formel V



worin M^1 die in Formel I genannte Bedeutung besitzt und X ein Halogenatom, bevorzugt Chlor, bedeutet, umsetzt und das erhaltene Reaktionsprodukt gegebenenfalls derivatisiert.

Die Herstellung der Metallocene I erfolgt nach literaturbekannten Verfahren und ist im nachfolgenden Reaktionsschema wiedergegeben (vgl. ferner die Ausführungsbeispiele):



Die Naphthalinderivate der Formel A sind im Handel erhältlich oder können nach literaturbekannten Methoden hergestellt werden ("Friedel Crafts and Related Reactions", Wiley, New York, 1964, Vol. II, S. 659-766, Bull. Soc. Chim. Belges, 58 (1949) 87, J. Amer. Chem. Soc. 89 (1967) 2411).

Die Umsetzung zu den Verbindungen der Formel C erfolgt nach literaturbekannten Methoden durch Reaktion mit substituierten Malonsäureestern der Formel B unter basischen Bedingungen wie z.B. in ethanolischen Lösungen von Natriummethanolat (J. Org. Chem. 23 (1958) 1441, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948)

3569).

Die Verbindungen der Formel C werden mit Alkalihydroxiden wie Kaliumhydroxid oder Natriumhydroxid nach literaturbekannten Methoden verseift und durch Thermolysieren der entstandenen Dicarbonsäure nach literaturbekannten Methoden zu den Verbindungen der Formel D decarboxyliert (J. Org. Chem. 23 (1958) 1441, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 3569).

Der Ringschluß zu den substituierten Benzoinanonen der Formel E erfolgt nach literaturbekannten Methoden durch Umsetzung mit Chlorierungsreagentien wie z.B. SOCl_2 zu den entsprechenden Säurechloriden und anschließender Cyclisierung mit einem Friedel-Crafts-Katalysator in einem inerten Solvent, wie z.B. mit AlCl_3 oder Polyphosphorsäure in Methylenechlorid oder CS_2 (Organometallics 9 (1990) 3098, Bull. Soc. Chim. Fr. 3 (1967) 988, J. Org. Chem. 49 (1984) 4226).

Die Umsetzung zu den Benzoinenderivaten der Formel G erfolgt nach literaturbekannten Methoden durch Reduktion mit Natriumborhydrid oder Lithiumaluminiumhydrid in einem inerten Solvent wie z.B. Diethylether oder THF oder durch Alkylierung mit Alkylierungsmitteln der Formel F oder mit Lithiumalkylen zu den entsprechenden Alkoholen und Dehydratisierung der Alkohole unter sauren Bedingungen, wie z.B. mit p-Toluolsulfonsäure oder Oxalsäure oder durch Umsetzung mit wasserentziehenden Substanzen wie Magnesiumsulfat oder Molekularsiebe (Organometallics 9 (1990) 3098, Acta. Chem. Scand. B 30 (1976) 527, J. Amer. Chem. Soc. 65 (1943) 567).

Die Benzoinenderivate der Formel G können auch nach einer anderen, hier nicht näher aufgezeigten Syntheseroute ausgehend von substituierten Naphthalinen in 4 Syntheseschritten aufgebaut werden (Bull. Soc. Chim. Fr. 3 (1967) 988).

Die Herstellung der Ligandsysteme der Formel J und die Umsetzung zu den verbrückten chiralen Metallocenen der Formel K sowie die Isolierung der gewünschten racemischen Form ist im Prinzip bekannt (AU-A-31478/89, J. Organomet. Chem. 342 (1988) 21, EP 0 284 707, EP 0 320 762). Hierzu wird das Benzoinderivat der Formel G mit starken Basen wie z.B. Butyllithium in einem inerten Lösemittel deprotoniert und mit einem Reagenz der Formel H zu dem Ligandsystem der Formel J umgesetzt. Dieses wird anschließend mit zwei Äquivalenten einer starken Base wie z.B. Butyllithium in einem inerten Lösemittel deprotoniert (Verbindung der Formel IV) und mit dem entsprechenden Metalltetrahalogenid wie z.B. Zirkontetrachlorid in einem geeigneten Lösemittel umgesetzt. Geeignete Lösemittel sind aliphatische oder aromatische Lösemittel, wie z.B. Hexan oder Toluol, etherische Lösemittel, wie z.B. Tetrahydrofuran oder Diethylether oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Methylenechlorid. Die Trennung der racemischen und der meso-Form erfolgt durch Extraktion oder Umkristallisation mit geeigneten Lösemitteln.

Die Derivatisierung zu den Metallocenen der Formel I kann nach literaturbekannten Methoden, z.B. durch Umsetzung mit Alkylierungsmitteln wie z.B. Methylolithium erfolgen (Organometallics 9 (1990) 1539, J. Amer. Chem. Soc. 95 (1973) 6263, EP 0 277 004).

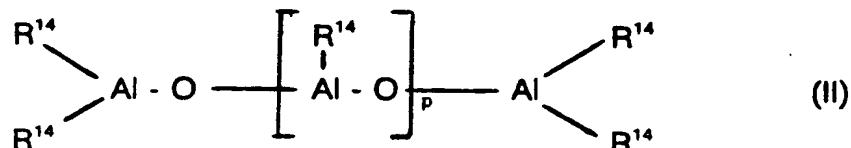
Die erfindungsgemäßen Metallocene I sind hochaktive Katalysatorkomponenten für die Olefinpolymerisation.

Die vorliegende Erfindung umfaßt somit auch ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers durch Polymerisation oder Copolymerisation eines Olefins der Formel $\text{R}^a\text{-CH=CH-R}^b$, worin R^a and R^b gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 14 C-Atomen bedeuten, oder R^a und R^b mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden können, bei einer Temperatur von -60 bis 200°C , bei einem Druck von 0,5 bis 100 bar, in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einem Metallocen als Übergangsmetallverbindung und einem Cokatalysator gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallocen eine Verbindung der Formel I ist.

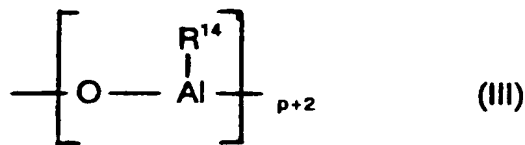
Die chiralen Metallocene werden bevorzugt als Racemat eingesetzt. Verwendet werden kann aber auch die reine R- oder S-Form. Mit diesen reinen stereoisomeren Formen ist optisch aktives Polymeres herstellbar. Abgetrennt werden sollte jedoch die meso-Form der Metallocene, da das polymerisationsaktive Zentrum (das Metallatom) in diesen Verbindungen wegen Spiegelsymmetrie am Zentralmetall nicht mehr chiral ist und daher kein hochisotaktisches Polymeres erzeugen kann. Wird die meso-Form nicht abgetrennt, entsteht neben isotaktischen Polymeren auch ataktisches Polymer. Für bestimmte Anwendungen - weiche Formkörper beispielsweise - kann dies durchaus wünschenswert sein.

Die Trennung der Stereoisomeren ist im Prinzip bekannt.

Erfindungsgemäß wird als Cokatalysator bevorzugt ein Alumninoxan der Formel (II)



für den linearen Typ und/oder der Formel (III)



für den cyclischen Typ verwendet, wobei in den Formeln (II) und (III) die Reste R^{14} gleich oder verschieden sein können und eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, eine C_6 - C_{18} -Arylgruppe, Benzyl oder Wasserstoff bedeuten, und p eine ganze Zahl von 2 bis 50, bevorzugt 10 bis 35 bedeutet.

Bevorzugt sind die Reste R^{14} gleich und bedeuten Methyl, Isobutyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt Methyl.

Sind die Reste R^{14} unterschiedlich, so sind sie bevorzugt Methyl und Wasserstoff oder alternativ Methyl und Isobutyl, wobei Wasserstoff bzw. Isobutyl bevorzugt zu 0,01 - 40 % (Zahl der Reste R^{14}) enthalten sind.

Das Aluminoxan kann auf verschiedene Arten nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Eine der Methoden ist beispielsweise, daß eine Aluminiumkohlenwasserstoffverbindung und/oder eine Hydridoaluminiumkohlenwasserstoffverbindung mit Wasser (gasförmig, fest, flüssig oder gebunden - beispielsweise als Kristallwasser) in einem inerten Lösungsmittel (wie z.B. Toluol) umgesetzt wird. Zur Herstellung eines Aluminoxans mit verschiedenen Alkylgruppen R^{14} werden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung zwei verschiedene Aluminiumtrialkyle ($\text{AlR}_3 + \text{AlR}'_3$) mit Wasser umgesetzt (vgl. S. Pasykiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 und EP-A 302 424).

Die genaue Struktur der Aluminoxane II und III ist nicht bekannt.

Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxanlösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetzter Aluminiumausgangsverbindung, die in freier Form oder als Addukt vorliegt, gemeinsam.

Es ist möglich, das Metallocen vor dem Einsatz in der Polymerisationsreaktion mit einem Aluminoxan der Formel (II) und/oder (III) vorzuaktivieren. Dadurch wird die Polymerisationsaktivität deutlich erhöht und die Kornmorphologie verbessert.

Die Voraktivierung der Übergangsmetallverbindung wird in Lösung vorgenommen. Bevorzugt wird dabei das Metallocen in einer Lösung des Aluminoxans in einem inerten Kohlenwasserstoff aufgelöst. Als inerte Kohlenwasserstoff eignet sich ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff. Bevorzugt wird Toluol verwendet.

Die Konzentration des Aluminoxans in der Lösung liegt im Bereich von ca. 1 Gew.-% bis zur Sättigungsgrenze, vorzugsweise von 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtlösung. Das Metallocen kann in der gleichen Konzentration eingesetzt werden, vorzugsweise wird es jedoch in einer Menge von 10^{-4} - 1 mol pro mol Aluminoxan eingesetzt. Die Voraktivierungszeit beträgt 5 Minuten bis 60 Stunden, vorzugsweise 5 bis 60 Minuten. Man arbeitet bei einer Temperatur von -78°C bis 100°C , vorzugsweise 0 bis 70°C .

Das Metallocen kann auch vorpolymerisiert oder auf einen Träger aufgebracht werden. Zur Vorpolymerisation wird bevorzugt das (oder eines der) in der Polymerisation eingesetzte(n) Olefin(e) verwendet.

Geeignete Träger sind beispielsweise Silikagele, Aluminiumoxide, festes Aluminoxan oder andere anorganische Trägermaterialien. Ein geeignetes Trägermaterial ist auch ein Polyolefinpulver in feinverteilter Form.

Erfindungsgemäß können an Stelle oder neben eines Aluminoxans Verbindungen der Formeln $\text{R}_x\text{NH}_{4-x}\text{BR}'_4$, $\text{R}_x\text{PH}_4-x\text{BR}'_4$, $\text{R}_3\text{CBR}'_4$ oder BR'_3 als geeignete Cokatalysatoren verwendet werden. In diesen Formeln bedeutet x eine Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 3, die Reste R sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und bedeuten C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{18} -Aryl oder 2 Reste R bilden zusammen mit dem sie verbindenden Atom einen Ring, und die Reste R' sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und stehen für C_6 - C_{18} -Aryl, das durch Alkyl, Haloalkyl oder Fluor substituiert sein kann.

Insbesondere steht R für Ethyl, Propyl, Butyl oder Phenyl und R' für Phenyl, Pentafluorphenyl, 3,5-Bistrifluormethylphenyl, Mesityl, Xylyl oder Toly (vgl. EP-A 277 003, EP-A 277 004 und EP-A 426 638).

Bei Verwendung der obengenannten Cokatalysatoren besteht der eigentliche (aktive) Polymerisationskatalysator aus dem Reaktionsprodukt von Metallocen und einer der genannten Verbindungen. Daher wird zunächst dieses Reaktionsprodukt bevorzugt außerhalb des Polymerisationsreaktors in einem separaten Schritt unter Verwendung eines geeigneten Lösungsmittels hergestellt.

- 5 Prinzipiell ist als Cokatalysator erfindungsgemäß jede Verbindung geeignet, die aufgrund ihrer Lewis-Acidität das neutrale Metallocen in ein Kation überführen und dieses stabilisieren kann ("labile Koordination"). Darüberhinaus soll der Cokatalysator bzw. das aus ihm gebildete Anion keine weiteren Reaktionen mit dem gebildeten Metallocenkation eingehen (vgl. EP-A 427 697).

- 10 Zur Entfernung von im Olefin vorhandener Katalystorgifte ist eine Reinigung mit einem Aluminiumalkyl, beispielsweise AlMe_3 oder AlEt_3 vorteilhaft. Diese Reinigung kann sowohl im Polymerisationssystem selbst erfolgen, oder das Olefin wird vor der Zugabe in das Polymerisationssystem mit der Al-Verbindung in Kontakt gebracht und anschließend wieder abgetrennt.

- Die Polymerisation oder Copolymerisation wird in bekannter Weise in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig bei einer Temperatur von -60 bis 200 °C, vorzugsweise 30 bis 80 °C, besonders bevorzugt 50 bis 80 °C, durchgeführt. Polymerisiert oder copolymerisiert werden Olefine der Formel $\text{R}^a\text{-CH=CH-R}^b$. In dieser Formel sind R^a und R^b gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 14 C-Atomen. R^a und R^b können jedoch auch mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring bilden. Beispiele für solche Olefine sind Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, Norbornen oder Norbornadien. Insbesondere werden Propylen und Ethylen polymerisiert.

Als Molmassenregler und/oder zur Aktivitätserhöhung wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben. Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt 0,5 bis 100 bar. Bevorzugt ist die Polymerisation in dem technisch besonders interessanten Druckbereich von 5 bis 64 bar.

- 25 Dabei wird das Metallocen in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall, von 10^{-3} bis 10^{-8} , vorzugsweise 10^{-4} bis 10^{-7} mol Übergangsmetall pro dm^3 Lösemittel bzw. pro dm^3 Reaktorvolumen angewendet. Das Aluminoxan wird in einer Konzentration von 10^{-5} bis 10^{-1} mol, vorzugsweise 10^{-4} bis 10^{-2} mol pro dm^3 Lösemittel bzw. pro dm^3 Reaktorvolumen verwendet. Die anderen genannten Cokatalysatoren werden in etwa äquimolaren Mengen zum Metallocen verwendet. Prinzipiell sind aber auch höhere Konzentrationen möglich.

- 30 Wenn die Polymerisation als Suspensions- oder Lösungspolymerisation durchgeführt wird, wird ein für das Ziegler-Niederdruckverfahren gebräuchliches inertes Lösemittel verwendet. Beispielsweise arbeitet man in einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff; als solcher sei beispielsweise Propan, Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Isooctan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, genannt.

- Weiterhin kann eine Benzin- bzw. hydrierte Dieselölfraction benutzt werden. Brauchbar ist auch Toluol. Bevorzugt wird im flüssigen Monomeren polymerisiert.

Werden inerte Lösemittel verwendet, werden die Monomeren gasförmig oder flüssig zudosiert.

Die Dauer der Polymerisation ist beliebig, da das erfindungsgemäß zu verwendende Katalysatorsystem einen nur geringen zeitabhängigen Abfall der Polymerisationsaktivität zeigt.

- 40 Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß die beschriebenen Metallocene im technisch besonders interessanten Temperaturbereich zwischen 50 und 80 °C Polymere mit hoher Molmasse, hoher Stereospezifität und guter Kornmorphologie erzeugen.

- Insbesondere die erfindungsgemäßen Zirkonocene stoßen in einen Molmassenbereich vor, oder übertreffen diesen sogar, der beim bisherigen Stand der Technik den Hafnocenen vorbehalten war. Diese hatten jedoch den Nachteil nur geringer Polymerisationsaktivität und sehr hoher Katalysatorkosten und die damit hergestellten Polymeren wiesen eine schlechte Pulvermorphologie auf.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Es bedeuten:

50

55

VZ =	Viskositätszahl in cm^3/g	
M_w =	Molmassengewichtsmittel in g/mol	} ermittelt durch Gelpermeations- chromatographie
M_w/M_n =	Molmassendispersität	
Schmp. =	Schmelzpunkt ermittelt mit DSC ($20^\circ\text{C}/\text{min}$ Aufheiz-/Abkühlgeschwindigkeit)	
II =	Isotaktischer Index (II = $\text{mm} + 1/2 \text{mr}$) ermittelt durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie	
MFI/(230/5)	Schmelzindex, gemessen nach DIN 53735; in dg/min	
SD =	Polymerschüttdichte in g/dm^3	

Synthese der in den Polymerisationsbeispielen verwendeten Metallocene I:

Beispiel A

Synthese von rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)-zirkondichlorid

1. Methyl(2-naphthylmethyl)malonsäurediethylester (1)

5,15 g (224 mmol) Natrium wurden in 150 ml absolutem Ethanol unter Erwärmen gelöst und bei Raumtemperatur mit 37,3 ml (217 mmol) Methylmalonsäurediethylester versetzt. Bei 0°C wurde eine Lösung von 50 g (217 mmol) 2-Brommethyl-naphthalin (96 %) in 270 ml Ethanol langsam zugetropft und noch 4 bis 5 h zum Rückfluß erhitzt. Die Mischung wurde auf Eiswasser gegossen und mit Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum wurde der ölige Rückstand bei 0°C mit Hexan verrührt, wobei 55 g (81 %) der Verbindung 1 kristallisierten.

2. 2-Methyl-3-naphthylpropionsäure (2)

33,2 g (105 mmol) der Verbindung 1 wurden in 70 ml Ethanol mit einer Lösung von 23,7 g (422 mmol) Kaliumhydroxid in 50 ml Wasser versetzt und 4 h zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösemittels wurde der feste Rückstand in Essigester aufgenommen, mit Wasser versetzt und mit Salzsäure auf pH 1 eingestellt. Die wäßrige Phase wurde mehrmals mit Essigester extrahiert. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurden die vereinigten organischen Phasen vollständig eingedampft. Der Rückstand wurde zur Kristallisation mit Hexan verrührt. Zur Decarboxylierung wurde der beigefarbene Feststoff bis zum Ende der Gasentwicklung auf 175°C erhitzt. Man erhielt 21 g (94 %) des Produktes 2 als beigefarbenen Feststoff.

3. 2-Methyl-6,7-benzoindan-1-on (3)

21 g (98 mmol) der Verbindung 2 wurden unter Feuchtigkeitsausschluß mit 22 ml Thionylchlorid versetzt und 30 min zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde überschüssiges Thionylchlorid abdestilliert. Der Rückstand wurde kurz im Ölpumpenvakuum von flüchtigen Verbindungen befreit und dann in 25 ml Methylenchlorid unter Ar-Schutz gelöst. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur langsam zu einer Suspension von 26 g (196 mmol) Aluminiumtrichlorid in 60 ml Methylenchlorid getropft und noch 30 min zum Rückfluß erhitzt. Die Mischung wurde auf Eis gegossen und mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der dunkle ölige Rückstand wurde an 600 g Kieselgel 60 chromatographiert. Mit einem Laufmittelgemisch aus Hexan/Essigester (9:3) konnten 8,6 g (45 %) der Verbindung 3 eluiert werden (gelblicher Feststoff).

4. 2-Methyl-4,5-benzoiden (4)

Eine Lösung von 7,8 g (39,7 mmol) des Indanons 3 in 400 ml einer THF/Methanol-Mischung (2:1) wurde bei Raumtemperatur portionsweise mit 2,2 g (59,5 mmol) Natriumborhydrid versetzt und 14 h gerührt. Die Lösung wurde auf HCl-saures Eis gegossen und ausgeethert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mehrmals mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das nach Abziehen des Lösemittels zurückgebliebene orangefarbene Öl wurde in 240 ml Toluol gelöst und mit 570 mg (3,15 mmol) p-Toluolsulfonsäure 15 min auf 80 °C erhitzt. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur mehrmals mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde an 300 g Kieselgel 60 chromatographiert. Mit einem Laufmittelgemisch aus Hexan/Diisopropylether (20:1) konnten 4,7 g (65 %) des Indens 4 eluiert werden (farbloses Öl).

¹H-NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl₃): 8,02 (1,d), 7,84 (1,m), 7,59 (1,d), 7,52 (1,d), 7,38-7,48 (2,m), 7,06 (1,m), 3,42 (2,s), 2,25 (3,d).

5. Dimethylbis(2-methyl-4,5-benzoidenyl)silan (5)

Eine Lösung von 4,6 g (25,5 mmol) des Indens 4 in 50 ml THF wurde bei Raumtemperatur mit 10,2 ml (25,5 mmol) einer 2,5 M Butyllithiumlösung in Hexan versetzt und 1 h zum Rückfluß erhitzt. Die rote Lösung wurde anschließend bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 1,55 g (12 mmol) Dimethyldichlorsilan in 10 ml THF getropft und 5 bis 6 h zum Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wurde auf Eiswasser gegossen und mehrmals ausgeethert. Die mit Natriumsulfat getrockneten vereinigten organischen Phasen wurden eingedampft und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der Rückstand wurde an 300 g Kieselgel 60 chromatographiert. Mit einem Laufmittelgemisch aus Hexan/3 % Essigester konnten zunächst 500 mg nicht umgesetztes Edukt 4 eluiert werden. Mit dem gleichen Laufmittel folgte anschließend das Ligandensystem 5. Dieses konnte nach Abziehen des Lösemittels durch Verrühren mit Hexan kristallisiert werden (Isomere). Die Ausbeute betrug 1,7 g (34 % bzw. 44 % bezüglich umgesetztem Inden 4).

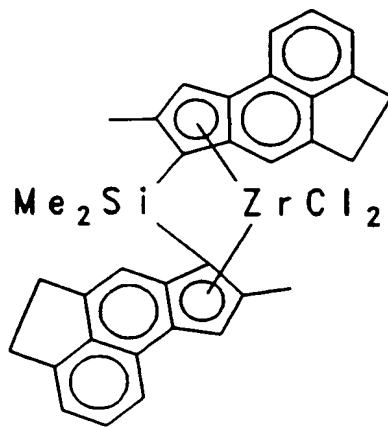
6. rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzoidenyl)zirkondichlorid (6)

Eine Lösung von 1,7 g (4,1 mmol) des Ligandensystems 5 in 20 ml THF wurde bei Raumtemperatur unter Ar-Schutz mit 4,0 ml (10,2 mmol) einer 2,5 M Butyllithiumlösung in Hexan versetzt und 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Der nach Abziehen des Lösemittels verbliebene Rückstand wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet und mit Hexan gewaschen. Das so erhaltene hellbraune Pulver wurde mehrere Stunden im Ölpumpenvakuum bei 40 bis 50 °C getrocknet und bei -78 °C zu einer Suspension von 1,0 g (4,0 mmol) Zirkontetrachlorid in 25 ml Methylenchlorid gegeben. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde das Lösemittel abgezogen und der Rückstand mit 20 ml Toluol extrahiert, um die meso-Form des Zirkonocens 6 zu entfernen. Der Rückstand des Toluolextraktes wurde anschließend mit 40 ml Methylenchlorid extrahiert. Die Lösung wurde auf ein kleines Volumen eingengt und bei -35 °C der Kristallisation überlassen. In mehreren Fraktionen konnten insgesamt 970 mg (42 %) des Zirkonocens 6 als reines Racemat isoliert werden.

¹H-NMR-Spektrum des Racemats (300 MHz, CDCl₃): 7,96 (2,m), 7,78 (2,m), 7,60 (2,d), 7,48-7,56 (4,m), 7,36 (2,d), 7,27 (2,s,β-Ind-H), 2,37 (6,s,Ind-CH₃), 1,36 (6,s,Si-CH₃). Massenspektrum: 574 M⁺ korrekter Zerfall, korrektes Isotopenmuster.

Beispiel B

Synthese von rac-Dimethylsilandiyl bis(2methyl- α -acenaphthindenyl)zirkondichlorid (10) (Nomenklatur analog Tebbe et al., J. Amer. Chem. Soc. 72 (1950) 3286)

1. 2-Methyl- α -acenaphthinden-1-on (7)

Eine Lösung von 20 g (129 mmol) α -Acenaphthen in 320 ml Methylenchlorid wurde bei Raumtemperatur mit 29,7 g (129 mmol) 2-Bromisobuttersäurebromid versetzt. Anschließend wurden innerhalb 15 min über einen Feststoffdosiertrichter 43,5 g (324 mmol) AlCl_3 zugegeben. Nach 30 min Rühren wurde auf Eiswasser gegossen und mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser und einer NaHCO_3 -Lösung gewaschen und mit NaSO_4 getrocknet. Der nach Abziehen des Lösemittels verbliebene Rückstand wurde über eine kurze Säule mit Kieselgel filtriert. Mit Hexan/Essigester (9:2) erhielt man 25 g (87 %) des Indanons 7.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): 8,57 (d,1), 7,60 (t,1), 7,35 (d,1), 7,25 (s,1), 3,45 (q,1), 3,40 (s,4), 2,60-2,95 (m,2), 1,35 (d,3).

2. 2-Methyl- α -acenaphthinden (8)

Eine Lösung von 20 g (90 mmol) der Verbindung 7 in 250 ml einer THF/Methanol-Mischung (2:1) wurde zu einer Suspension von 3,8 g (100 mmol) NaBH_4 in 80 ml THF getropft. Die Mischung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt und mit 100 ml Essigester und 100 ml halbkonz. HCl versetzt. Es wurde 10 min zum Rückfluß erhitzt und mit Essigester extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und mit NaSO_4 getrocknet. Beim Einengen und Kühlen auf -35°C kristallisierten in mehreren Fraktionen insgesamt 16,3 g (88 %) der Verbindung 8.

3. Dimethylbis(2-methyl- α -acenaphthindenyl)silan (9)

10,8 g (52,4 mmol) der Verbindung 8 wurden analog Beispiel A/5 deprotoniert und mit Dimethyldichlorsilan umgesetzt. Die organische Phase wurde eingedampft und der Rückstand wurde an Kieselgel chromatographiert. Mit Hexan/4 % Essigester konnten 6,2 g (51 %) des Ligandsystems 9 gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): Diastereomerenpaar 7,1-7,8 (m, Aromaten-H), 4,0 (s, CH), 3,45 (s, CH_2), 2,47 (d, CH_3), 2,40 (d, CH_3), -0,25 (s, SiCH_3), -0,35 (s, SiCH_3), -0,37 (s, SiCH_3).

4. rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl- α -acenaphthindenyl)zirkondichlorid (10)

4,9 g (10,5 mmol) des Ligandsystems 9 wurden analog Beispiel A/6 umgesetzt. Das Rohprodukt, bestehend aus der racemischen mit der meso-Form im Verhältnis 1:1 wurde aus Chloroform mehrmals umkristallisiert. Man erhielt 1,3 g (20 %) des Racemats 10 in Form eines orangegelben Pulvers.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): 7,0-7,8 (m, Aromaten-H), 3,1-3,4 (m, CH_2), 2,35 (s, CH_3), 1,35 (s, SiCH_3)

Beispiel C

Synthese von rac-Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkondichlorid (12)

5 1. Methylphenylbis(2-methyl-2,5-benzoindenyl)silan (11)

Eine Lösung von 4,6 g (25,5 mmol) 2-Methyl-4,5-benzoinden (4, Beispiel A/4) in 50 ml THF wurde bei Raumtemperatur unter Ar-Schutz mit 10,2 ml (25,5 mmol) einer 2,5 M Butyllithiumlösung in Hexan versetzt und 1 h zum Rückfluß erhitzt. Die rote Lösung wurde anschließend bei Raumtemperatur zu einer Lösung
 10 von 2,3 g (12 mmol) Methylphenyldichlorsilan in 10 ml THF getropft und 8 h zum Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung und Reinigung erfolgte analog Beispiel A/5. Mit einem Laufmittelgemisch aus Hexan/5 % Essigester konnte zunächst nicht umgesetztes Edukt und anschließend 1,4 g (25 % bzgl. Si) des Ligandsystems 11 erhalten werden (Isomere).

15 2. rac-Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkondichlorid (12)

Eine Lösung von 1,3 g (2,71 mmol) des Liganden 11 in 15 ml THF wurde bei Raumtemperatur unter Ar-Schutz mit 1,2 ml (3 mmol) einer 2,5 M Butyllithiumlösung in Hexan versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde abgezogen, der extrem luftempfindliche Rückstand mit
 20 Hexan gewaschen und mehrere Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Pulver wurde bei -78 °C zu einer Suspension von 680 mg (2,9 mmol) ZrCl₄ in 15 ml CH₂Cl₂ gegeben. Nach dem langsamen Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde noch 1 h bei dieser Temperatur gerührt und das Lösemittel abgezogen. Der Rückstand wurde zunächst mit wenig Toluol gewaschen und dann mit CH₂Cl₂ extrahiert. Beim Einengen und langsamen Abkühlen auf -35 °C kristallisierten 380 mg (22 %) des Zirkonocens 12 als
 25 reines Racemat (orange gelbes Kristallpulver). Die nachfolgend auftretenden Mischfraktionen (Racemat und 2 meso-Formen) konnten durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Chloroform oder Toluol gereinigt werden. ¹H-NMR-Spektrum des Racemats: (100 MHz, CDCl₃): 6,8-7,9 (m, Aromaten-H), 7,4 (s, β-Ind-H), 2,4 (s, Ind-CH₃), 2,1 (Ind-CH₃), 1,3 (s, Si-CH₃), Massenspektrum: 538 M⁺, korrekter Zerfall, korrektes Isotopenmuster.

30 Beispiel D

Synthese von rac-Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-α-acenaphthindenyl)zirkondichlorid (14)

35 1. Methylphenylbis(2-methyl-α-acenaphthindenyl)silan (13)

Eine Lösung von 10,8 g (52,4 mmol) 2-Methyl-α-acenaphthinden (8, Beispiel B/2) in THF wurde analog Beispiel A/5 mit 53 mmol Butyllithium und 4,9 g (26 mmol) Methylphenyldichlorsilan umgesetzt. Die Reaktionszeit betrug 12 h. Die Aufarbeitung erfolgte analog. Nach der Chromatographie mit Hexan/6 % Essigester erhielt man 6,0 g (44 %) des Ligandsystems 13 (Isomere).

40 2. rac-Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-α-acenaphthindenyl)zirkondichlorid (14)

5,0 g (9,4 mmol) des Ligandsystems 13 wurden analog Beispiel A/6 mit 19,7 mmol Butyllithium und anschließend mit 2,2 g (9,4 mmol) ZrCl₄ umgesetzt und aufgearbeitet. Der Rückstand wurde zur Entfernung
 45 der meso-Formen mehrmals aus Methylenchlorid umkristallisiert. Man erhielt 1,2 g (19 %) des Metallocens 14 als reines Racemat in Form eines orange gelben Pulvers. ¹H-NMR (CDCl₃, 100 MHz): 6,8-7,8 (m, Aromaten-H), 3,0-3,4 (m, CH₂), 2,4 (s, CH₃), 2,1 (s, CH₃), 1,3 (s, SiCH₃). Massenspektrum: 690 M⁺, korrekter Zerfall, korrektes Isotopenmuster.

50 Beispiel E

Synthese rac-1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkondichlorid (15)

55 1. 1,2-Bis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)ethan (14)

Eine Lösung von 18,0 g (100 mmol) 2-Methyl-4,5-benzoinden 4 (Beispiel A/4) in 400 ml THF wurde bei Raumtemperatur mit 40 ml (100 mmol) einer 2,5 M Butyllithiumlösung in Hexan versetzt und 30 min zum Rückfluß erhitzt. Bei -78 °C wurden 9,35 g (50 mmol) 1,2-Dibromethan zugegeben. Die Mischung wurde

über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt, auf salzsaures Eiswasser gegossen und mit Diethylether extrahiert. Nach dem Waschen mit NaHCO₃-Lösung und Trocknung mit MgSO₄ wurde das Lösemittel abgezogen und der Rückstand an Kieselgel 60 chromatographiert. Mit Hexan/6 % Essigester ließen sich nach nicht umgesetztem Edukt und einem Nebenprodukt (Spiroverbindung) 8,6 g (45 %) des Ligandensystems 14 eluieren.

2. rac-1,2-Ethandiylobis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkondichlorid (15)

Eine Lösung von 4,2 g (10,8 mmol) des Liganden 14 wurden analog Beispiel A/6 mit Butyllithium und ZrCl₄ umgesetzt. Die Extraktion des Rückstandes mit Methylenchlorid/Toluol und Kristallisation bei -35 °C lieferte 1,4 g (24 %) des Metallocens als reines Racemat in Form eines gelben mikrokristallinen Pulvers.

¹H-NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl₃): 7,3-8,0 (m, Aromaten-H), 7,1 (s, β-H) 3,4-4,1 (m, CH₂CH₂), 2,2 (s, CH₃).

Massenspektrum: 546 M⁺, korrektes Isotopenmuster, korrekter Zerfall.

Beispiel F

Synthese rac-1,2-butandiylobis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkondichlorid (17)

1. 1,2-Bis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)butan (16)

18,0 g (100 mmol) 2-Methyl-4,5-benzoinden (4, Beispiel A/4) wurden analog Beispiel E/1 mit 10,7 g (50 mmol) 1,2-Dibrombutan (97 %) umgesetzt und aufgearbeitet. Die Chromatographie an Kieselgel 60 mit Hexan/2 % Essigester lieferte nach nicht umgesetztem Edukt und der Spiroverbindung 3,9 g (19 %) des Ligandensystems 16 als Isomerengemisch. In einer nachfolgenden Chromatographie an einer langen Säule konnte mit einem Laufmittelgemisch aus Hexan und anschließend Hexan/1-3% Essigester die einzelnen Isomere getrennt bzw. angereichert werden.

2. rac-1,2-Butandiylobis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkondichlorid (17)

1,0 g (2,41 mmol) des Liganden 16(2 Isomere) wurden analog Beispiel A/6 mit Butyllithium und ZrCl₄ umgesetzt. Die Extraktion mit Toluol/Methylenchlorid (5:1) und langsame Kristallisation durch Einengen und Abkühlen auf -35 °C lieferte insgesamt 0,89 g (65 %) Kristallfraktionen des Metallocens 17 unterschiedlicher Zusammensetzung der verschiedenen Isomere der rac- und meso-Formen (durch zusätzliches Chiralitätszentrum an der Brücke). Bei nochmaliger Umkristallisation konnte eine Fraktion des Racemats 17 (Diastereomerenpaar) gewonnen werden.

Massenspektrum: 574 M⁺, korrektes Isotopenmuster, korrekter Zerfall.

Beispiel G

Synthese rac-Dimethylsilandiylobis(4,5-benzoindenyl)zirkondichlorid (23)

1. 2-Naphthylmethylmalonsäurediethylester (18)

34,7 g (217 mmol) Malonsäurediethylester wurden analog Beispiel A/1 umgesetzt und aufgearbeitet. Beim Behandeln mit Hexan erhielt man 87 g eines bräunlichen Öls der Verbindung 18.

2. 3-Naphthylpropionsäure (19)

87 g der Verbindung 18 wurden analog Beispiel A/2 mit KOH behandelt und thermolysiert. Man erhielt 36 g (83%) der Verbindung 19 als beigefarbenes Pulver.

3. 6,7-Benzoindan-1-on (20)

33,6 g (168 mmol) der Verbindung 19 wurden analog Beispiel A/3 mit SOCl₂ und AlCl₃ umgesetzt. Die Reaktionszeit der Cyclisierung betrug 15 min bei 40 °C. Man erhielt nach Chromatographie (teilweise Zersetzung auf der Säule) 9,4 g (30 %) des Indanons 20 als gelblichen Feststoff (teilweise ölig).

¹H-NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl₃): 9,15 (dd, 1, Aromaten-H), 7,35-8,1, (m, 5, Aromaten-H), 3,2 (m, 2, CH₂), 2,80 (m, CH₂).

4. 4,5-Benzoiden (21)

9,4 g (51,6 mmol) des Indanons 20 wurden analog Beispiel A/4 reduziert. Die Dehydratisierung erfolgte in einer Destillationsapparatur unter Zusatz von 6 g MgSO_4 . Bei 110°C und 0,6-0,9 mbar gingen 2,6 g (30 %) des Indens 21 in Form eines farblosen Destillats über, das bei Raumtemperatur erstarrte.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (100 MHz, CDCl_3): 7,35-8,2 (m, 7, Aromaten-H und CH), 6,70 (dt, 1, CH), 3,55 (t, CH_2).

5. Dimethylbis(4,5-benzoidenyl)silan (22)

3,25 g (19,6 mmol) des Indens 21 wurden analog Beispiel A/5 umgesetzt. Die Chromatographie an 600 g Kieselgel 60 lieferte mit Hexan und Hexan/Essigester 20:1 neben Edukt 1,8 g (47 %) des Ligandsystems 22 (Isomere).

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (100 MHz, CDCl_3): 7,3-8,2 (m, Aromaten-H), 6,6-6,9 (m, CH), 3,5-4,1 (m, CH), -0,35-0,20 (mehrere Sing., SiCH_3).

6. rac-Dimethylsilandiylbis(4,5-benzoidenyl)zirkondichlorid (23)

1,6 g (4,12 mmol) des Liganden 22 wurden analog Beispiel A/6 mit Butyllithium und ZrCl_4 umgesetzt. Nach der Extraktion mit Methylenchlorid ließen sich bei -35°C 520 mg (23 %) des Metallocens 23 als Racemat isolieren (gelboranges Pulver).

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (100 MHz, CDCl_3): 7,2-8,0 (m, Aromaten-H), 7,2 (d, β -CH), 6,4 (d, α -CH), 1,2 (s, SiCH_3).

Polymerisationsbeispiele

Beispiele 1 und 2

Ein trockener 16-dm³-Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und mit 10 dm³ flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden zwei Drittel der in der Tabelle 1 angegebenen MAO-Menge als toluolische Lösung zugesetzt und der Ansatz 15 min bei 30°C gerührt.

Parallel dazu wurde eine toluolische Lösung des Metallocens Dimethylsilylbis(2-methy-4,5-benzoidenyl)zirkondichlorid in einem Drittel der angegebenen MAO-Menge hergestellt und durch 15 minütiges Stehenlassen voraktiviert. Die Lösung kann auch unter Rühren oder Schütteln oder im Ultraschallbad voraktiviert werden. Diese Lösung wurde dann in den Reaktor gegeben und die Polymerisation wurde durch Erwärmen auf die Solltemperatur gestartet. Der Ansatz wurde durch Abkühlen und Entspannen nach einer Stunde gestoppt. Die erhaltene Polymerausbeute und die ermittelten analytischen Daten sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1:

Bsp.	Temp. [°C]	Metallocen- menge [mg]	MAO-Menge [mmol]	Ausbeute [kg]	Aktivität [kg PP/g Metallocen x h]	VZ [cm ³ /g]	MFI/ (230/5) [dg/min]
1	70	5,2	60	2,24	431	288	5,6
2	50	7,3	60	1,72	235	444	2,4

M_w/M_n	M_w [g/mol]	Schmp. [°C]
1,8	330 000	147
2,0	540 000	149

MAO = Methylaluminoxan

PP = Polypropylen

Beispiele 3 und 4

Ein trockener 24 dm³-Reaktor wurde mit Propylen gespült, evakuiert und mit 12 dm³ flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 25 cm³ toluolische Methylaluminoxanlösung (entsprechend 37 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad $p = 18$) zugegeben und der Ansatz bei 30 °C 15 Minuten gerührt.

Parallel dazu wurden die in der Tabelle 2 angegebenen Mengen des Metallocens rac-Dimethylsilandiylobis(2-methyl- α -acenaphthindenyl)ZrCl₂ in 10 cm³ toluolischer Methylaluminoxanlösung (15 mmol Al) gelöst, entsprechend Beispiel 1 voraktiviert, und in den Polymerisationen eingesetzt. Die Polymerisationen wurden ebenfalls wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt. Einzelheiten der Polymerisation und Polymerausprüfung sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2

Bsp.	mg Metallocen	Polymerisations- temp. (°C)	Polymer- dauer (h)	Metallocen- aktivität (kg PP/g Metallocen x h)	VZ (cm ³ /g)	MFI (230/5) (dg/min)
3	4,2	70	1	285	239	16,0
4	7,1	50	1,5	69,4	452	1,1

Bsp.	M _w (g/mol)	M _w /M _n	Schmp. (°C)
3	248 500	2,0	149
4	521 000	2,1	150

Beispiele 5 bis 9

Beispiel 3 wurde wiederholt. Es wurden jedoch die in Tabelle 3 aufgeführten Metallocene verwendet. Die Ergebnisse der Polymerisationen sind ebenfalls der Tabelle 3 zu entnehmen.

Beispiel 10

Es wurde verfahren wie in Beispiel 3, verwendet wurden jedoch nur 2,6 mg des Metallocens und zusätzlich wurden 2,5 Ndm³ Wasserstoff in den Reaktor gegeben.

Die Metallocenaktivität war 496 kg PP/g Metallocen x h, VZ = 187 cm³/g, MFI (230/5) = 28,5 dg/min, Schmp. = 151 °C.

Beispiel 11

Es wurde verfahren wie in Beispiel 10, die Wasserstoffmenge war jedoch 25 Ndm³. Die Metallocenaktivität war 598 kg PP/g Metallocen x h, VZ = 105 cm³/g, Schmp. 149 °C.

Bei- spiel	Metallocen	Metallocenaktivität [kg PP/g Metallocen x h]	VZ [cm ³ /g]	MFI (230/5) [dg/min]	M _w [g/mol]	M _w /M _n	Schmp. [°C]
5	3,5 mg rac-Ph(Me)Si bis-(2-methyl-4,5-benzoindeny)-zirkondichlorid.	236	355	3,1	431 500	2,2	150
6	4,7 mg rac-Ph(Me)Si bis-(2-methyl- α -acenaphthindenyl)-zirkondichlorid	218	298	4,5	330 000	2,0	148
7	3,0 mg rac-1,2-Ethandylbis-(2-methyl-4,5-benzoindeny)-zirkondichlorid	505	198	26,5	219 000	2,3	145
8	4,3 mg rac-1,2-Butandylbis-(2-methyl-4,5-benzoindeny)-zirkondichlorid	422	279	5,7	321 000	2,1	146
9	2,8 mg rac-Me ₂ Si bis-(4,5-benzoindeny)zirkondichlorid	438	117	205	124 500	2,0	141

55 Beispiel 12

Es wurde verfahren wie in Beispiel 3, verwendet wurden jedoch 2,8 mg des Metallocens rac-Dimethylsilandylbis(2-methyl-4,5-benzoindeny)zirkondichlorid und die Wasserstoffmenge war 15 Ndm³.

Die Metallocenaktivität war 647 kg PP/g Metallocen x h, VZ = 147 cm³/g, Schmp. = 148 °C.

Die Beispiele 10 bis 12 belegen die gute Wasserstoffansprechbarkeit zur Molmassenregelung bei den erfindungsgemäßen Metallocenen.

5 Beispiel 13

Ein trockener 24 dm³-Reaktor wurde mit Propylen gespült und mit 2,4 Ndm³ Wasserstoff und 12 dm³ flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 35 cm³ toluolische Methylaluminoxanlösung (entsprechend 52 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad p = 19) zugegeben. Parallel dazu wurden 3,9 mg rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzoidenyl)zirkondichlorid in 13,5 cm³ toluolischer Methylaluminoxanlösung (20 mmol Al) gelöst und durch 5 minütiges stehenlassen voraktiviert.

Die Lösung wird dann in den Reaktor gegeben und unter kontinuierlicher Zugabe von 100 g Ethylen wurde 1 h bei 60 °C polymerisiert. Die Metallocenaktivität betrug 409 kg PP/g Metallocen x h, der Ethylengehalt des statistischen Copolymers betrug 5,7 Gew.-%.

15 VZ = 407 cm³/g, M_w = 508 500 g/mol, M_w/M_n = 2,4, Schmp. = 135 °C. Laut ¹³C-NMR-Spektroskopie wurde das Ethylen überwiegend isoliert (statistisch) eingebaut.

Beispiel 14

20 Ein trockener 150 dm³-Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und bei 20 °C mit 80 dm³ eines entaromatisierten Benzinschrittes mit dem Siedebereich 100 bis 120 °C gefüllt.

Dann wurde der Gasraum mit Propylen stickstofffrei gespült und 50 l flüssiges Propylen sowie 64 cm³ toluolische Methylaluminoxanlösung (entsprechend 100 mmol Al, p = 19) zugegeben. Der Reaktorinhalt wurde auf 50 °C aufgeheizt und durch Zudosierung von Wasserstoff wurde der Wasserstoffgehalt im 25 Reaktorgasraum auf 0,2 % eingestellt und später während der Polymerisation dann durch Nachdosierung während der gesamten Polymerisationszeit konstant gehalten (Überprüfung on-Line durch Gaschromatographie).

14,9 mg rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzoidenyl)zirkondichlorid wurden in 32 cm³ toluolischer Methylaluminoxanlösung (50 mmol) gelöst und in den Reaktor gegeben.

30 Die Polymerisation erfolgte in einer ersten Stufe bei 65 °C 6 h lang.

In einer 2. Stufe wurden dann bei 50 °C 3 kg Ethylen schnell zugegeben und nach weiteren 4 Stunden Polymerisation bei dieser Temperatur wurde mit CO₂-Gas gestoppt. Es wurden 23,9 kg Blockcopolymerpulver erhalten. VZ = 398 cm³/g, M_w = 387 500 g/mol, M_w/M_n = 4,5; MFI (230/5) = 14,5 dg/min.

35 Das Blockcopolymer enthielt 10,6 Gew.-% Ethylen. Die Fraktionierung ergab einen Gehalt von 26,9 Gew.-% Ethylen/Propylen-Kautschuk. Die Glasatemperatur des Kautschuks war -48 °C.

Beispiel 15

40 Es wurde verfahren wie in Beispiel 10, verwendet wurden jedoch 100 Ndm³ Wasserstoff. Die Metallocenaktivität war 605 kg PP/g Metallocen x h, die VZ 17 cm³/g und der Schmelzpunkt 150 °C.

Das Beispiel 15 zeigt, daß mit noch relativ geringen Mengen Wasserstoff sogar Wachse mit den erfindungsgemäßen Metallocenen herstellbar sind.

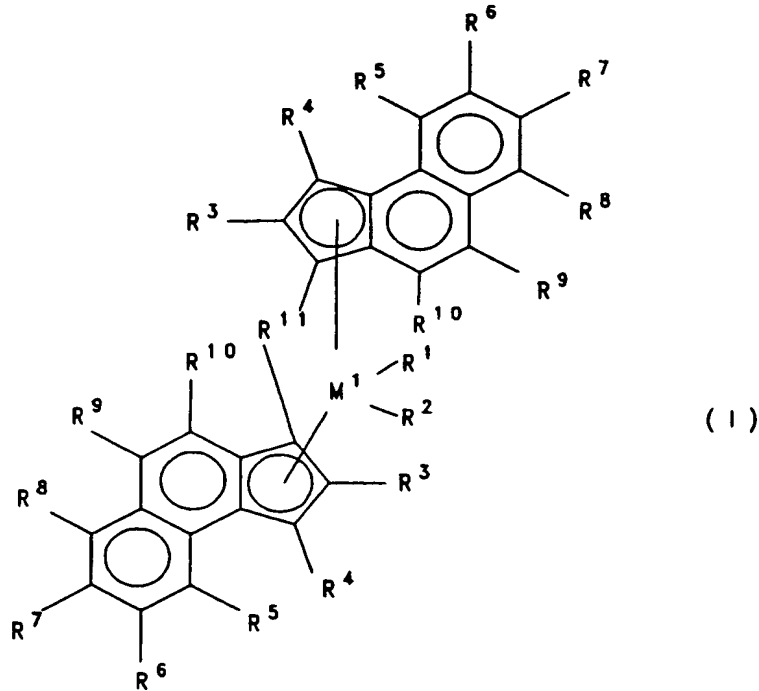
Patentansprüche

45

1. Verbindung der Formel I

50

55



worin

M¹

R¹ und R²

ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems ist, gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkorylgruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-Aryloxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe, eine OH-Gruppe oder ein Halogenatom bedeuten,

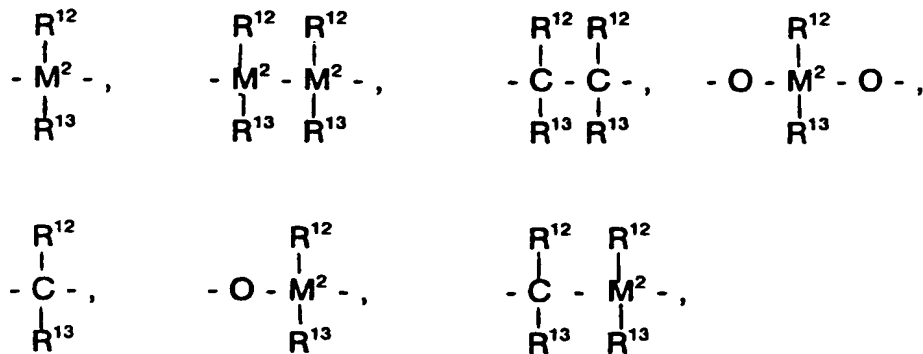
die Reste R³

gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, einen -NR₂, -SR, -OSiR₃, -SiR₃ oder PR₂-Rest bedeuten, worin R ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe oder eine C₆-C₁₀-Arylgruppe ist,

R⁴ bis R¹⁰

die für R³ genannten Bedeutungen besitzen, oder benachbarte Reste R⁴ bis R¹⁰ mit den sie verbindenden Atomen einen aromatischen oder aliphatischen Ring bilden,

R¹¹



= BR¹², = AIR¹², -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO₂, = NR¹², = CO, = PR¹² oder = P(O)R¹² ist, wobei

R^{12} und R^{13} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, C_1 - C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Fluorarylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe bedeuten oder R^{12} und R^{13} jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden und

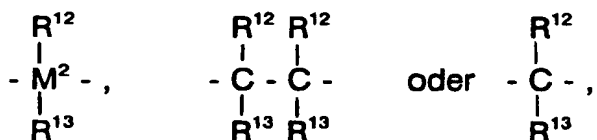
M^2 Silizium, Germanium oder Zinn ist.

2. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I

M^1 Zirkonium oder Hafnium,

R^1 und R^2 gleich sind und eine C_1 - C_3 -Alkylgruppe oder ein Halogenatom, die Reste R^3 gleich sind und eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe,

R^4 bis R^{10} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe und R^{11}



wobei M^2 für Silizium und

R^{12} und R^{13} gleich oder verschieden sind und für eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe oder eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe stehen, bedeuten.

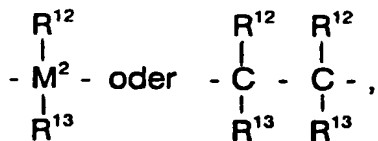
3. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I R^4 und R^{10} Wasserstoff und R^5 bis R^9 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe bedeuten.

4. Verbindung der Formel I gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I

M^1 Zirkonium,

R^1 und R^2 gleich sind und Chlor, die Reste R^3 gleich sind und eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe, R^4 und R^{10} Wasserstoff,

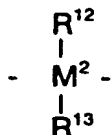
R^5 bis R^9 gleich oder verschieden sind und eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe oder Wasserstoff und R^{11}



wobei M^2 Silizium

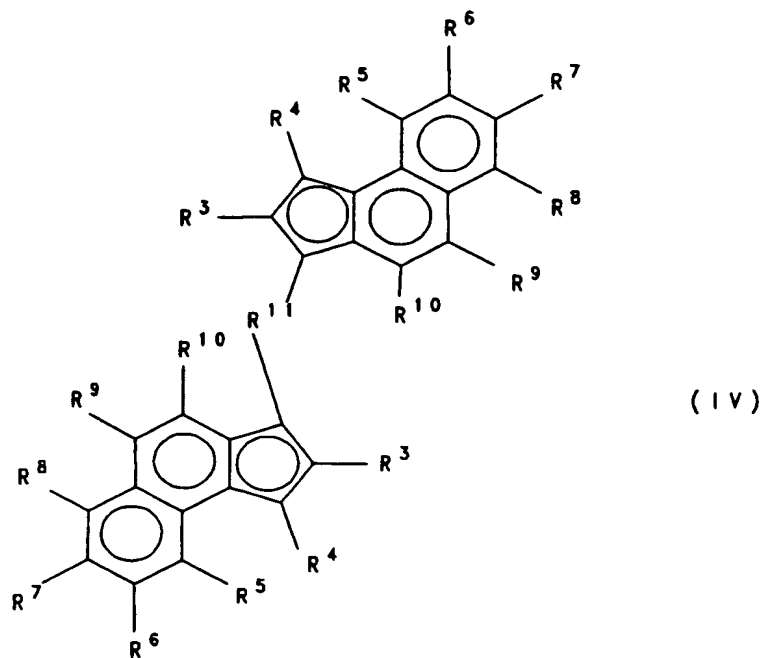
und R^{12} und R^{13} gleich oder verschieden sind und eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe oder eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe bedeuten, bedeuten.

5. Verbindung der Formel I gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I M^1 Zirkonium ist, R^1 und R^2 Chlor bedeuten, R^3 Methyl ist, R^4 bis R^{10} Wasserstoff bedeuten und R^{11}



ist, wobei M^2 Silizium und R^{12} und R^{13} gleich oder verschieden sind und Methyl oder Phenyl bedeuten.

6. Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkondichlorid.
7. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel IV

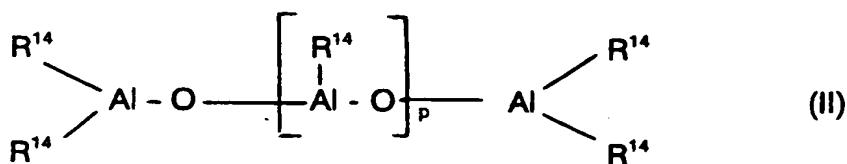


wobei die Reste R^3 bis R^{11} die in Formel I genannten Bedeutungen haben und M^3 ein Alkalimetall, bevorzugt Lithium, bedeutet, mit einer Verbindung der Formel V

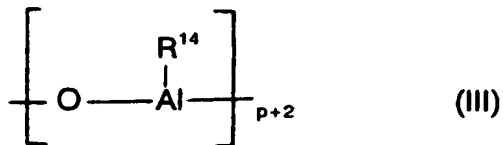


worin M^1 die in Formel I genannte Bedeutung besitzt und X ein Halogenatom, bevorzugt Chlor, bedeutet, umgesetzt und das erhaltene Reaktionsprodukt gegebenenfalls derivatisiert.

8. Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers durch Polymerisation oder Copolymerisation eines Olefins der Formel $R^a-CH=CH-R^b$, worin R^a und R^b gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 14 C-Atomen bedeuten, oder R^a und R^b mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden können, bei einer Temperatur von -60 bis 200°C , bei einem Druck von 0,5 bis 100 bar, in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einem Metallocen als Übergangsmetallverbindung und einem Cokatalysator gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallocen eine Verbindung der Formel I gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 ist.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Cokatalysator ein Aluminoxan der Formel (II)



für den linearen Typ und/oder der Formel (III)



für den cyclischen Typ verwendet wird, wobei in den Formeln (II) und (III) die Reste R^{14} gleich oder verschieden sind und eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, eine C_6 - C_{18} -Arylgruppe, Benzyl oder Wasserstoff bedeuten und p eine ganze Zahl von 2 bis 50 ist.

10. Verfahren gemäß Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Cokatalysator Methylaluminoxan verwendet wird.

11. Verfahren gemäß Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallocen der Formel I vor dem Einsatz in der Polymerisationsreaktion mit einem Aluminoxan der Formel II und/oder III voraktiviert wird.

12. Verwendung eines Metallocens der Formel I gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 als Katalysatorkomponente bei der Olefinpolymerisation.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 12 0287

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 185 918 (HOECHST AG) * das ganze Dokument *	1-12	C07F17/00 C08F4/602

A	EP-A-0 320 762 (HOECHST AG) * das ganze Dokument *	1-12	

A	EP-A-0 426 643 (FINA RESEARCH S.A.) * das ganze Dokument *	1-12	

A	JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY Bd. 108, 1986, Seiten 179 - 181 SUDHAKAR, A. ET AL. * das ganze Dokument *	1	

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 09 MAERZ 1993	Prüfer RINKEL L.J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patendokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument * : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	